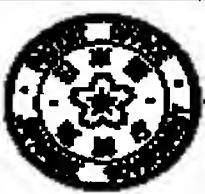


(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10298252 A**

(43) Date of publication of application: **10.11.98**

(51) Int. Cl

C08F290/06

C08F290/14

C08F299/02

C08G 77/20

(21) Application number: **09108034**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(22) Date of filing: **23.04.97**

(72) Inventor: **YANAGASE AKIRA
UEDA TERUSHI
WATANABE YUKIO**

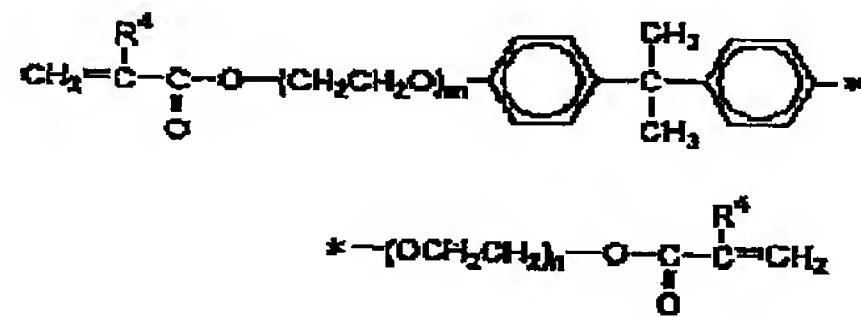
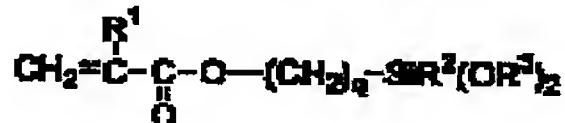
**(54) CURABLE COMPOSITION AND PREPARATION
THEREOF**

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable compsn. excellent in clarity by compounding a silica-based polycondensate obtd. by the hydrolysis and polycondensation of a silane compd. in the presence of colloidal silica having a specified particle size a polyfunctional (meth)acrylate, and a polymn. initiator.

SOLUTION: A (meth)acryloyloxy silane compd. represented by formula I (R¹ is H or methyl; R² is 1-3C alkyl, etc.; R³ is H or a 1-10C hydrocarbon group; and q is 1-6) is subjected to hydrolysis and polycondensation at 45-100°C for 3-24 hr in the presence of colloidal silica having an average particle size of 1-100 nm to give a silica-based polycondensate. The objective compsn. contains this silica-based polycondensate, a polyfunctional (meth)acrylate comprising 100-50 wt.% di(meth)acrylate represented by formula II (R⁴ is H or methyl; and m and n are each 1-5) and 0-50 wt.% alkanediol di(meth)acrylate and/or polyethylene glycol di(meth)acrylate, and a polymn. initiator.



II

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-298252

(43)公開日 平成10年(1998)11月10日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 F 290/06
290/14
299/02
C 0 8 G 77/20

識別記号

F I

C 0 8 F 290/06
290/14
299/02
C 0 8 G 77/20

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-106034

(22)出願日

平成9年(1997)4月23日

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 柳ヶ瀬 昭

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 上田 昭史

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 渡辺 幸夫

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 若林 忠

(54)【発明の名称】 硬化性組成物およびその製造方法

(57)【要約】

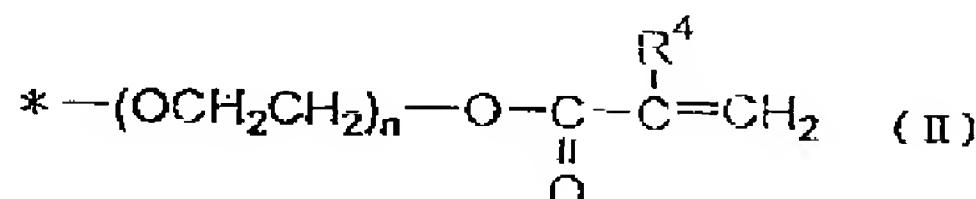
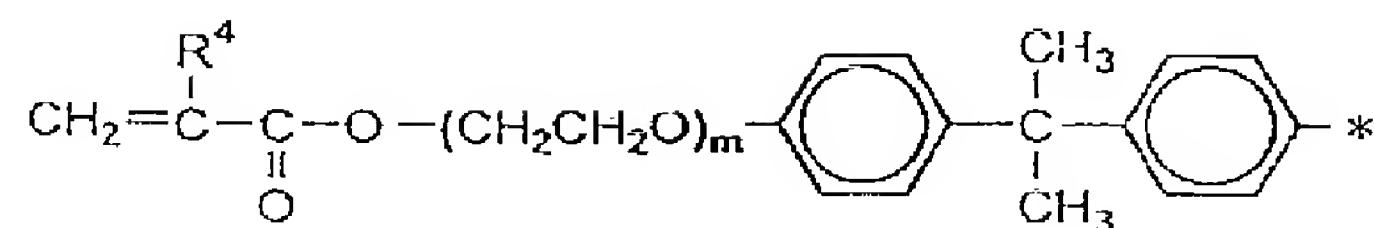
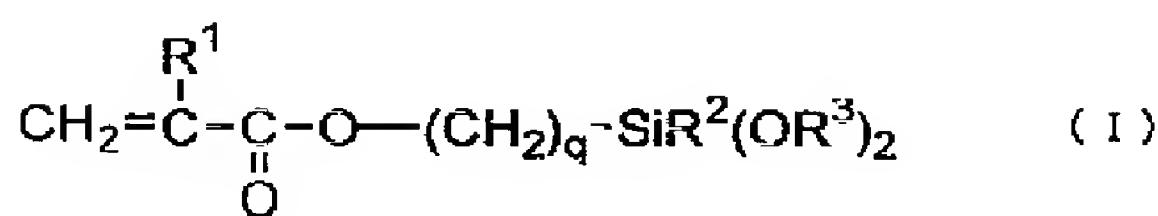
【課題】 多官能(メタ)アクリレート中にシリカ微粒子が均一分散し、透明性、硬度、耐摩耗性に優れた硬化物を与える硬化性組成物等を提供する。

【解決手段】 平均粒子径1-100nmのコロイダルシリカの存在下、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等(a-1)の加水分解、縮重合で得たシリカ系縮重合体(a)と、多官能(メタ)アクリレート(d)、開始剤(e)を配合した硬化性組成物；各反応を、45-100°C、3-24時間で行う硬化性組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒子径が1～100nmであるコロイダルシリカの存在下、下記一般式(I)

【化1】



(式中、R⁴は水素原子またはメチル基、mおよびnは各々独立して1～5の整数を表す。)で示されるジ(メタ)アクリレート(b)100～50重量部、および、アルカンジオールジ(メタ)アクリレートおよびポリエチレンジコールジ(メタ)アクリレートから成る群より選ばれた少なくとも一種のジ(メタ)アクリレート(c)0～50重量部[但し、成分(b)および成分(c)の合計100重量部]を含有して成る多官能(メタ)アクリレート(d)と、重合開始剤(e)とを含有して成ることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 成分(a-1)がγ-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシランである請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 一般式(II)中のR⁴がメチル基であり、mおよびnが各々独立して1または2である請求項1または2記載の硬化性組成物。

【請求項4】 ジ(メタ)アクリレート(c)が、トリエチレンジコールジメタクリレートである請求項1～3の何れか一項記載の硬化性組成物。

【請求項5】 請求項1記載の硬化性組成物を製造するための方法であって、シリカ系縮重合体(a)を得るために加水分解、縮重合を、反応温度45～100°C、反応時間3～24時間で行うことを特徴とする硬化性組成物の製造方法。

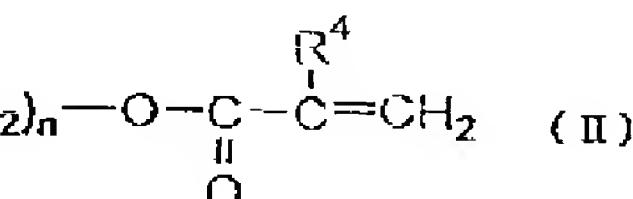
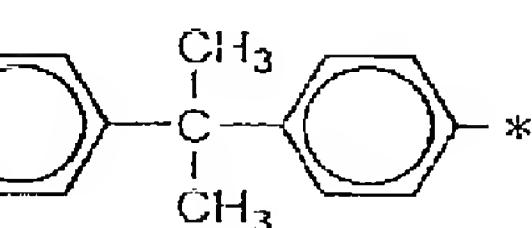
【請求項6】 シリカ系縮重合体(a)を得るための加水分解、縮重合の反応触媒として、0.01規定以上の塩酸水溶液を用いる請求項5記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項7】 シリカ系縮重合体(a)に多官能(メタ)アクリレート(d)を加えた混合物の揮発分を留去する工程を含む請求項5または6記載の硬化性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数1～3のアルキル基またはフェニル基、R³は水素原子または炭素数1～10の炭化水素残基、qは1～6の整数を表す。)で示される(メタ)アクリロイルオキシラン化合物(a-1)を加水分解、縮重合させたことにより得られるシリカ系縮重合体(a)と、下記一般式(II)

【化2】



【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性組成物およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、多官能(メタ)アクリレート中のシリカ微粒子の分散性が良好で、かつ透明性等に優れた硬化性組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機物に無機物を配合して複合化することにより、両者の特徴を生かして高性能化を図る複合材料の研究が、種々の工業分野で試みられている。この様な複合材料においては、例えばシランカップリング処理やグラフト化等の手法により、有機物と無機物との界面を制御して無機物を均一分散させている。

【0003】しかしながら、透明性に優れた複合材料を得ようすると、有機物と無機物の屈折率を合わせる必要があり、またナノメートル(以下nmと記す)オーダーの無機微粒子を分散させようとすると、無機微粒子が高次凝集するので流動性が著しく悪化し(チキソトロビ一性)、高充填化できない等の制約があり、実用化は難しいのが現状である。

【0004】これら課題を解決する技術として、例えば、特開平5-209027号公報には、シラン化合物を用いて、コロイダルシリカをメチルメタクリレート中に均一分散させた透明性と剛性に優れた硬化性組成物が記載されている。しかし、このシラン化合物は、極性の異なる有機マトリックス[例えば疎水性の高い多官能(メタ)アクリレート等]に対する作用効果の点でまだ不十分である。すなわち、コロイダルシリカの分散性が良好で、かつ透明性に優れた硬化性組成物は、未だ得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、疎水性の高い多官能(メタ)アクリレート中にnmオーダーのコロイダルシリカが均一分散し、かつ透明性等に優れ

た硬化性組成物、およびその硬化性組成物を簡易かつ良好に製造できる方法を提供することにある。

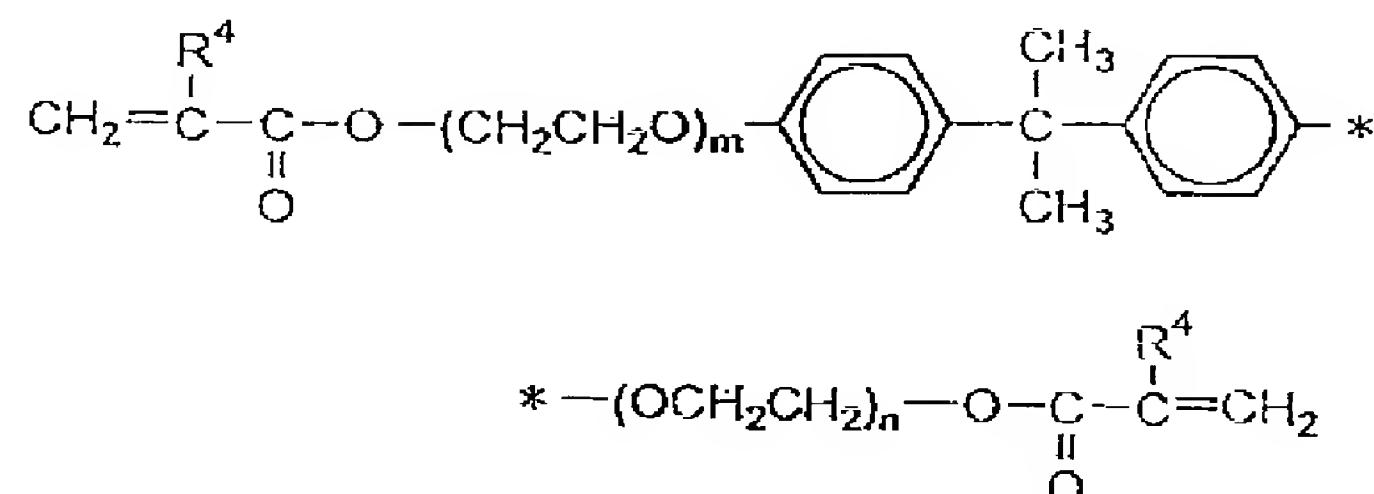
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、極性と反応性を考慮したシラン化合物の選択や、反応条件の特定などにより、初めて疎水性の極めて高い多官能(メタ)アクリレート中にシリカ微粒子を均一にかつ良好に分散でき、透明性等に優れた硬化性組成物が得られることを見い出した。

【0007】すなわち、前記目的は、以下に示す本発明により達成できる。

【0008】平均粒子径が、1~100nmであるコロイダルシリカの存在下、下記一般式(I)

【0009】



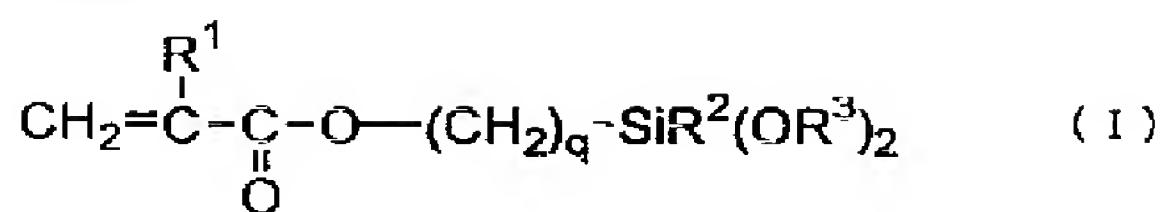
(式中、R⁴は水素原子またはメチル基、mおよびnは各々独立して1~5の整数を表す。)で示されるジ(メタ)アクリレート(b)100~50重量部、および、アルカンジオールジ(メタ)アクリレートおよびポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートから成る群より選ばれた少なくとも一種のジ(メタ)アクリレート(c)0~50重量部[但し、成分(b)および成分(c)の合計100重量部]を含有して成る多官能(メタ)アクリレート(d)と、重合開始剤(e)とを含有して成ることを特徴とする硬化性組成物。

【0011】本発明の硬化性組成物を製造するための方法であって、シリカ系縮重合体(a)を得るための加水分解、縮重合を、反応温度45~100°C、反応時間3~24時間で行うことを特徴とする硬化性組成物の製造方法。

【0012】一般に、球状微粒子であるコロイダルシリカの表面を改質してシリカ系縮重合体を得るには、任意のシラン化合物をコロイダルシリカ分散液中に混合して、系中の水または新たに加える水により加水分解、縮重合させればよいことが知られている。本発明は、この種のシリカ系縮重合体として、特定のシリカ系縮重合体(a)を用いるものであり、これによりシリカ微粒子が多官能(メタ)アクリレート(e)中に凝集することなく均一に、低粘度で、良好に分散できるという作用効果に基づいている。

【0013】本発明で用いるシリカ系縮重合体(a)は、多官能(メタ)アクリレート(d)との極性と反応性を考慮した特定のシラン化合物(a-1)を用い、コ

【化3】

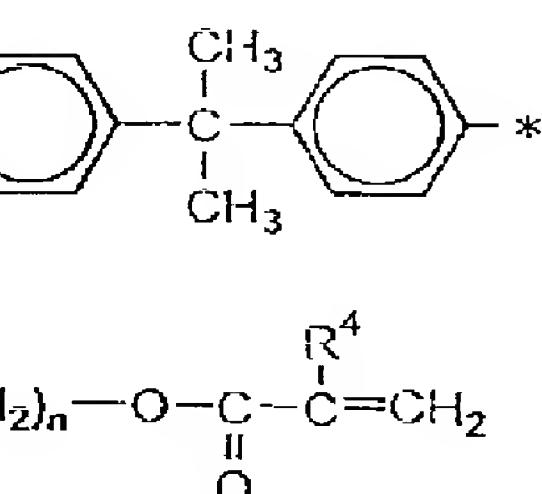


(式中、R¹は水素原子またはメチル基、R²は炭素数1~3のアルキル基またはフェニル基、R³は水素原子または炭素数1~10の炭化水素残基、qは1~6の整数を表す。)で示される(メタ)アクリロイルオキシシラン化合物(a-1)を加水分解、縮重合させたことにより得られるシリカ系縮重合体(a)と、下記一般式

(II)

【0010】

【化4】



ロイダルシリカの存在下、このシラン化合物(a-1)を加水分解、縮重合することにより表面改質して得たものである。

【0014】本発明の硬化性組成物は、シリカ系縮重合体(a)を用いることにより、疎水性の極めて高い多官能(メタ)アクリレート(d)中に、シリカ微粒子を凝集することなく均一に分散させているので、組成物の流动性や透明性に優れる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0016】本発明で用いる成分(a)は、平均粒子径が1~100nmであるコロイダルシリカの存在下、前記一般式(I)で示される(メタ)アクリロイルオキシシラン化合物(a-1)を加水分解、縮重合させたことにより得られるシリカ系縮重合体である。なお、本明細書において「(メタ)アクリロイル」は、「アクリロイル及び/又はメタクリロイル」を示す。

【0017】この様な加水分解、縮重合させて得られるシリカ系縮重合体(a)は、主として、球状微粒子であるコロイダルシリカ表面の一部または全部にシラン化合物の加水分解物が保持された状態にあり、これによりコロイダルシリカの表面特性が疎水性に改質された構成を含む縮重合体である。この表面改質は、コロイダルシリカ存在下に特定のシラン化合物の加水分解と縮重合反応を生じせしめることにより、容易に行うことができる。

【0018】成分(a)を得る為に用いるコロイダルシリカとしては、主として、平均粒子径が1~100nm

のシリカ微粒子が分散媒中でコロイド状に分散している状態のものが使用できる。ここでいう「コロイド状」とは、シリカ微粒子が液体(分散媒)中に均一に安定して分散している状態を意味する。

【0019】この分散媒は特に限定されないが、通常、イソプロピルアルコール等のアルコール類、セロソルブ類、ジメチルアセトアミド、キシレン、水等が使用できる。特にアルコール類、セロソルブ類、水が好ましい。

【0020】成分(a)を得る為に用いる一般式(I)で示される(メタ)アクリロイルオキシシラン化合物(a-1)としては、 β -アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -メタクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が好ましい。中でも、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランが特に好ましい。

【0021】成分(a)を得る為に用いるシラン化合物(a-1)の添加量は特に限定されず、所望に応じて適宜定めればよい。コロイダルシリカの固形分(シリカ分)100重量部に対して、その添加量は1~100重量部が好ましく、5~50重量部がより好ましい。このようにシラン化合物(a-1)の添加量を適度に多くすると分散性が良好となり、また適度に少なくすると物性を阻害し難い。すなわち、上記好適範囲内にすることにより、分散性と物性の双方共により優れた硬化性組成物が得られる。

【0022】本発明の製造方法では、シリカ系縮重合体(a)を製造する際、加水分解と縮重合反応は、反応温度45~100°C、反応時間3~24時間の条件で行う。特に、反応温度60~100°C、反応時間3~10時間の条件で行うのが好ましい。また、これら反応は攪拌下で行うことが好ましい。この範囲を外れる様な低温、短時間で縮重合反応を行うと、加水分解、縮重合反応が不十分となり、シラン化合物(a-1)を用いても、シリカ表面がシラン化合物で十分に処理されない傾向にある。このため、反応系は凝集を起こし、透明性が低下するとともに、粘度が上昇してゲル状となる傾向にある。

【0023】シリカ系縮重合体(a)を得る為の加水分解、縮合反応を行う際の触媒として、無機酸または有機酸等を使用できる。無機酸としては、例えば塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸や、硫酸、磷酸等が挙げられる。有機酸としては、例えば亜酸、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、メタクリル酸等が挙げられる。中でも、0.01規定以上の塩酸水溶液を用いることが特に好ましい。

【0024】また、加水分解縮合反応系には、反応を緩和し、かつ均一にするために、溶媒を使用できる。溶媒としては、反応物であるシラン化合物、水、および触媒

との相溶性がよいものが好ましい。具体例として、水、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジオキサン等のエーテル類が挙げられる。また、前述したコロイダルシリカの分散媒をそのまま用いてもよく、または新たに必要量加えてもよい。溶媒の使用量は、反応物を均一に溶解できる量であれば特に制限は無い。反応物の濃度が希薄になり過ぎないように、すなわち反応速度が著しく遅くならないように適宜調整すればよい。

【0025】以上説明したシリカ系縮重合体(a)を、ジ(メタ)アクリレート(b)およびジ(メタ)アクリレート(c)を含有して成る多官能(メタ)アクリレート(d)に均一分散させることによって、硬化性組成物が得られる。

【0026】ジ(メタ)アクリレート(b)は、前記一般式(II)で示される疎水性の高いジ(メタ)アクリレートである。これは、例えビスフェノールAから誘導される。成分(b)の疎水性は、一般式(II)中のエチレンオキシ基数(m、n)に依存しており、疎水性がより高いという点では、一般式(IV)中のmおよびnが各自独立して1または2であることが好ましい。また、R⁴がメチル基であることも好ましい。特に、成分(b)は、2、2'—ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニルプロパン)であることがより好ましい。

【0027】ジ(メタ)アクリレート(c)は、アルカンジオールジ(メタ)アクリレートおよびポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートから成る群より選ばれた少なくとも一種である。中でも、トリエチレングリコールジメタクリレートが好ましい。

【0028】本発明で用いる多官能(メタ)アクリレート(d)は、上述したジ(メタ)アクリレート(b)100~50重量部、および、ジ(メタ)アクリレート(c)0~50重量部[但し、成分(b)および成分(c)の合計100重量部]を含んで成る。多官能(メタ)アクリレート(d)には、使用目的等に応じて、極性を著しく高めない範囲内で、成分(b)(c)以外の多官能(メタ)アクリレートをさらに含有させてもよい。成分(b)(c)以外の多官能(メタ)アクリレートとしては、ウレタン系多官能(メタ)アクリレート等を挙げることができる。成分(b)(c)以外の多官能(メタ)アクリレートは、成分(d)中、40重量%以下であることが好ましい。

【0029】また、本発明の硬化性組成物には、その架橋密度を著しく低下させない範囲内で、多官能(メタ)アクリレート(d)以外に、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート等の单官能(メタ)アクリレートを混合して用いてもよい。

【0030】本発明において、多官能(メタ)アクリレート(d)の使用量と、シリカ系縮重合体(a)の使用

量との比率は特に限定されず、使用目的等に応じて適宜定めればよい。シリカ系縮重合体(a)の分散効果が発現し、かつ硬化性組成物の粘度が極端に高くならない点から、シリカ系縮重合体(a)および多官能(メタ)アクリレート(d)の合計100重量部中、成分(a)が5~70重量部であることが好ましい。

【0031】本発明で用いる重合開始剤(e)は、硬化性組成物の用途、目的に適した重合法等に応じて任意に選択すればよい。熱重合の場合には、各種の過酸化物、アゾ化合物を用いて、塊状重合、懸濁重合に供することができる。特に懸濁重合においては、コロイダルシリカが均一に分散した透明なポリマービーズを得ることができる。可視光や紫外線による光重合の場合には、ベンゾフェノン類、ベンゾインアルキルエーテル類、アントラキノン類、チオキサントン類、アシルホスフィンオキサイド類、 α -ジケトン類等を用いることができる。光重合の場合には、第3級アミン等の還元剤を併用してもよい。また、過酸化物等の酸化剤とアミン等の還元剤とを別々に配合して、使用時に混合してレドックス重合を行わせてもよい。重合開始剤(e)の使用量は、多官能(メタ)アクリレート(d)100重量部に対して、0.01~10重量部が好ましい。

【0032】本発明の硬化性組成物は、上述した各成分(a)~(e)を主成分として含有して成るが、用途、目的等に応じて、さらに、平均粒子径100nmを越えるシリカ粉体、石英粉体、ガラスビーズ等の無機フィラー；ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸エステル構造を主な繰返し単位として含む共重合体等の(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー；等の充填材を配合できる。これら充填材の配合量は、シリカ系縮重合体(a)、多官能(メタ)アクリレート(d)および重合開始剤(e)の合計100重量部に対して、10~900重量部が好ましい。

【0033】本発明の硬化性組成物には、さらに、必要に応じて、酸化チタン、酸化鉄等の顔料、エタノール、酢酸エチル等の溶媒、ハイドロキノン、フェノール類等の重合禁止剤、ゴム、酸化安定剤、紫外線吸収剤等も添加できる。

【0034】また、本発明の硬化性組成物は分散性や流動性、透明性に優れるので、例えば光学材料、塗料材料、歯科材料など各種用途に非常に有用である。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例に限定されるものではない。なお、以下の記載中「部」は、特記の無い限り「重量部」を表す。

【0036】<実施例1>

(コロイダルシリカ分散液の調製) イソプロピルアルコ

ール分散型コロイダルシリカ〔シリカ含量30重量%、平均粒子径10~20nm、商品名：スノーテックスI PA-ST；日産化学(株)製〕100部に、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン12部、0.01規定の塩酸水溶液3部を加えて、70°Cで7時間攪拌した。

【0037】その後、2、2'-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン110部を加え、減圧下で揮発分をすべて留去して、コロイダルシリカ分散液を得た。このコロイダルシリカ分散液は、コロイダルシリカが1次粒子の状態で系中に均一分散しており、透明性に優れ、かつ流動性を有していた。

【0038】(硬化性組成物の調製) このコロイダルシリカ分散液10部に、光重合開始剤としてカンファーキノン0.03部、還元剤としてp-ジメチルアミノ安息香酸エチル0.2部を加えて溶解させ、硬化性組成物を得た。

【0039】(硬化物の形成) この硬化性組成物を、下面に厚さ0.1mmのカバーガラスを付けたステンレス製金型(内径10mm、厚さ1mm)に充填し、上面に同じカバーガラスを密着させた後、両面より可視光照射器(商品名：GCライト；(株)ジーク製)で60秒ずつ光照射を行い硬化物を得た。

【0040】得られた硬化物について、全光線透過率(%)の測定をJIS K6714に準拠して行なった。結果を表1に示す。

【0041】<実施例2>実施例1における多官能(メタ)アクリレートに代えて、2、2'-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン88部とトリエチレングリコールジメタクリレート22部の混合物を用いたこと以外は実施例1と同様にして硬化性組成物を調製し、硬化物を形成した。結果を表1に示す。

【0042】<比較例1、2>実施例1、2における反応条件のうち、反応時間を1時間に変更したこと以外は、実施例1、2と同様にして硬化性組成物を調製し、硬化物を形成した。結果を表1に示す。

【0043】<比較例3>実施例1におけるシラン化合物に代えて、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン12部を用いた以外は、実施例1と同様にしてコロイダルシリカ分散液を調製したが、透明なゲル状物質となり、流動性を示さなかった。

【0044】<比較例4>比較例3における反応条件のうち、反応時間を1時間に変更したこと以外は、比較例3と同様にして硬化性組成物を調製したが、少し白濁したゲル状物質となり、流動性を示さなかった。

【0045】

【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	1	2	3	4	
シラン化合物	γ-メタクリロイルオキシプロピルキシラン(部) γ-メタクリロイルオキシトリメトキシシラン(部)	1.2 —	1.2 —	1.2 —	— —	— 1.2	— 1.2
多官能(メタ)アクリレート	2,2'-ビス(4-メタクリロイルオキシプロパン){部} トリエチレンジエトキシジメタクリレート	1.10 —	8.8 2.2	1.10 —	8.8 2.2	1.10 —	1.10 —
0.01規定塩酸水溶液(部)		3	3	3	3	3	3
反応温度(℃) 反応時間(時間)		7.0 7	7.0 7	7.0 1	7.0 7	7.0 7	7.0 1
コロイダルシリカ分散液の性状		透明性 良好 あり	透明性 良好 あり	少しほり 度より上昇	自潤 度より上昇	透明性 良好 あり	少しほり 度より上昇
硬化物	全光線透過率(%)	8.8	8.5	5.7	4.9	—	—

表1

表1に示す結果から明らかな様に、本発明で規定する特定のシラン化合物、特定範囲の反応温度および反応時間を採用した実施例1、2は、表面改質されたコロイダルシリカが1次粒子の状態で多官能(メタ)アクリレート中に均一分散し、他の条件等を採用した比較例1～4に比べて、コロイダルシリカ分散液の透明性が高く、また適度な流動性を有していた。

【0046】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の硬化性組成物は、特定の反応成分の使用により疎水性の高い多官

能(メタ)アクリレート中にnmオーダーのシリカ粒子が均一分散し、流動性に優れ、かつ透明性、硬度、耐摩耗性に優れた硬化物を与える組成物である。

【0047】また、本発明の硬化性組成物の製造方法は、特定の反応条件により、十分な加水分解、縮重合反応、十分な処理を実現し、簡易かつ良好に本発明の硬化性組成物を製造できる。

【0048】本発明の硬化性組成物は分散性や流動性、透明性に優れるので、例えば光学材料、塗料材料、歯科材料など各種用途に非常に有用である。